



# Chapitre 1. Cinétique chimique

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution des transformations chimiques au cours du temps. Certaines réactions sont instantanées (les précipitations par exemple), certaines peuvent être lentes voire très lentes (formation de la rouille ou pourrissement des aliments par exemple).



## Se positionner

- On dissout 4,0 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau pour fabriquer 1,0 L de solution. La masse molaire de l'hydroxyde de sodium vaut  $40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On obtient une solution de concentration :
  - $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
  - $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
  - $1,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
  - $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- On dissout 2 moles d'hydroxyde de sodium dans un litre d'eau, pour obtenir une solution de concentration  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le solide ionique se dissocie selon l'équation de réaction :  $\text{NaOH}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ . La concentration  $[\text{Na}^+]$  en ion sodium dans la solution est :
  - $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
  - $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
  - $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Pour diminuer la concentration d'une solution aqueuse, il faut
  - faire une dissolution
  - faire une dilution
  - ajouter du soluté
  - ajouter de l'eau
- Pour une transformation totale, l'avancement final est l'avancement maximal :
  - VRAI
  - FAUX
- En solution aqueuse les ions iodure réagissent avec le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eau oxygénée). Les deux couples en jeu sont :  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Choisir l'équation de réaction modélisant cette transformation chimique :
  - $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - $2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
  - $2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Indiquer le réactif réducteur : .....

Indiquer le réactif oxydant : .....
- On considère la réaction d'oxydoréduction dont l'équation de réaction est :  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$   
On mélange une mole d'ion cuivre avec trois moles de métal zinc. L'avancement final sera :
  - 1 mole
  - 2 moles
  - 3 moles
- On considère la réaction d'oxydoréduction dont l'équation de réaction est :
 
$$\text{MnO}_4^-_{(aq)} + 5\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 8\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 5\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$$

On mélange 2 moles de  $\text{MnO}_4^-$  et 8 moles de  $\text{Fe}^{2+}$ .

  - le réactif limitant est
    - $\text{MnO}_4^-$
    - $\text{Fe}^{2+}$
  - L'avancement final est :
    - 1,6 mol
    - 2 mol
    - 2,5 mol
    - 5 mol
    - 8 mol



## Activité 1. Transformations rapides ou lentes ?...

### ► Expérience n°1 : Transformation entre les ions permanganate et les ions fer (II) en milieu acide

On donne l'équation de la réaction :



Dans un bécher on introduit :

- quelques millilitres d'une solution acidifiée de sel de Mohr (contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ) ;
- quelques gouttes de solution de permanganate de potassium, progressivement, en agitant.

👁 Observation : .....

Par rapport à l'observation à l'œil nu, cette transformation vous paraît :  instantanée ou rapide  
 lente ou très lente

### ► Expérience n°2 : Réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure en milieu acide

On donne l'équation de la réaction :



Dans un bécher on introduit :- quelques millilitres d'une solution d'iodure de potassium ;

- quelques gouttes d'acide sulfurique diluée ;
- quelques gouttes d'une solution d'eau oxygénée, progressivement, en agitant.

👁 Observation : .....

Par rapport à l'observation à l'œil nu, cette transformation vous paraît :  instantanée ou rapide  
 lente ou très lente

## Activité 2. Quelle est l'influence de la température sur la transformation ?

1. À votre avis, quel est l'effet d'une augmentation de la température sur l'évolution temporelle d'une transformation ? Utiliser un exemple de la vie courante pour illustrer votre réponse.

On se propose ici de vérifier le point de vue que vous avez exprimé en suivant l'évolution d'une transformation particulière en fonction de la température.

La transformation étudiée est l'**oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée** (ou peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en milieu acide. C'est la même que l'expérience 2 de l'activité 1.

L'équation de la réaction correspondante est :  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2\text{I}^- (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\ell)$

C'est une transformation lente ; la formation de diiode se traduit par l'apparition d'une coloration jaune-brun.

### Protocole

- Préparer trois béchers de 150 mL contenant respectivement :
    - 1) de l'eau avec des glaçons (température voisine de  $0^\circ\text{C}$ )
    - 2) de l'eau à température ambiante voisine de  $20^\circ\text{C}$ )
    - 3) de l'eau chaude de la bouilloire (température voisine de  $50^\circ\text{C}$ )
  - Préparer trois tubes à essai contenant 2 mL (éprouvette) de solution d'eau oxygénée de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et 2 mL (éprouvette) d'acide sulfurique de concentration  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ .
    - Plonger chaque tube dans un bécher différent, qui joue donc le rôle de bain-marie.
    - Préparer enfin trois petits béchers contenant chacun 4 mL de solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) de concentration  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  (prélèvement en deux fois à l'aide d'une pipette plastique).
  - Ajouter en même temps le contenu de chaque bécher dans les 3 tubes contenant l'eau oxygénée.
2. Faire un schéma de l'expérience. Observer et noter l'évolution de la couleur dans les trois tubes.
  3. L'observation confirme-t-elle votre point de vue initial ?

À partir de votre exemple initial ou de l'expérience qui vient d'être réalisée, on ne peut pas généraliser le résultat à toutes les transformations chimiques. Pourtant, l'effet de la température est bien toujours le même.

4. Surligner ou souligner dans le texte ci-dessous ce qui permet de faire cette généralisation sur l'effet de la température sur la cinétique d'une transformation.

### Modèle microscopique simplifié d'une transformation chimique

Lorsque deux entités s'entrechoquent, leurs énergies peuvent être suffisantes pour casser des liaisons et en établir d'autres. Cependant, il n'y a pas forcément modification des liaisons dès qu'il y a choc car il faut certaines conditions bien particulières (orientation des molécules, choc "frontal" ou non....). On distingue donc les chocs dit efficaces qui donnent lieu à de nouvelles entités, et les chocs inefficaces qui laissent les entités intactes. Tout choc a une certaine probabilité d'être efficace et cette probabilité dépend de la transformation chimique considérée et des conditions dans lesquelles la transformation a lieu.

5. Ce texte permet également de prévoir l'influence d'un autre facteur cinétique dans le cas des réactifs en solutions aqueuses. Indiquer, en justifiant par une phrase, cet autre facteur cinétique.



### Activité 3. Quel est cet autre facteur cinétique ?

Pour vérifier votre réponse à la dernière question de l'activité précédente, on réalise le protocole suivant.

#### Protocole

- Préparer 3 tubes à essais contenant  $V_1 = 4,0 \text{ mL}$  d'une solution à  $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  d'une solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) (pipette plastique en 2 fois pour chaque tube)
- Avec les précautions nécessaires, introduire dans trois béchers les volumes de solutions indiqués ci-contre (2 éprouvettes).
- Verser en même temps le contenu d'un tube à essais dans chacun des béchers.
- Comparer l'évolution des couleurs des mélanges.

	Eau oxygénée à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	eau distillée	Acide sulfurique à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$
Bécher 1	4,0 mL	4,0 mL	4 mL
Bécher 2	6,0 mL	2,0 mL	4 mL
Bécher 3	8,0 mL	0 mL	4 mL

- Faire un schéma de l'expérience. Noter vos observations.
- Pour le bécher 1, calculer les quantités initiales puis les concentrations en ions iodure et en eau oxygénée.
- Remplir le tableau d'avancement ci-dessous (en mol) et en déduire la quantité et la concentration finale en diode.

		$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$+ 2\text{I}^-(\text{aq})$	$+ 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow$	$\text{I}_2(\text{aq})$	$+ 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
État initial	$x=0$					
État intermédiaire	$x$					
État final	$x=X_{\text{max}}$					

- Justifier qu'il réagit la même quantité d'eau oxygénée dans les béchers (ce qui revient à dire que les ions iodure sont en défaut dans les trois béchers), puis compléter le tableau ci-dessous.

	$[\text{I}^-]_{\text{initial}}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initial}}$	$[\text{I}_2]_{\text{final}}$
Bécher 1			
Bécher 2			
Bécher 3			

- Pourquoi est-il important de vérifier que  $[\text{I}_2]_{\text{final}}$  a la même valeur pour les trois béchers pour pouvoir exploiter les observations.
- Interpréter les observations faites en termes de facteur cinétique.

### Activité 4. Un autre moyen d'accélérer les transformations...

L'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut aussi réagir sur elle-même (une telle réaction est une *dismutation*) :



Dans un tube à essai, mettre un peu d'une solution d'eau oxygénée.

- Par rapport à l'observation à l'œil nu, cette transformation vous paraît :  instantanée ou rapide  lente ou très lente

Cette transformation peut être accélérée dans certaines conditions, sans utiliser ni le facteur température ni le facteur concentration.

#### Protocole

Dans 3 petits tubes à essais et un bécher, on verse 2 à 3 mL d'une solution d'eau oxygénée concentrée.

	ajout	observations
Tube 1	Quelques gouttes de la solution de chlorure de fer III.	
Tube 2	petit bout de fil de platine (à récupérer vu son prix !)	
Tube 3	mousse de platine	

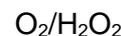
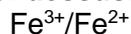
- On dit que la transformation a été **catalysée**. Utiliser vos observations pour identifier les catalyseurs de cette réaction et proposer deux propriétés d'un catalyseur.
- On distingue la **catalyse homogène** (lorsque le catalyseur est dans le même état physique, *gaz*, *liquide* ou *solide*, que les réactifs) et la **catalyse hétérogène**. Compléter la dernière colonne du tableau ci-dessus en indiquant le type de catalyse.

**Pour aller plus loin... Dans la solution de chlorure de fer III, qu'est-ce qui agit et comment ?**

1. Écrire la réaction d'oxydoréduction entre le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  et les ions fer (III)
2. Il est apparu des ions fer (II) dans la réaction précédente. Écrire la réaction d'oxydoréduction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions fer (II).
3. Ces deux réactions d'oxydoréduction ont lieu très rapidement et simultanément. Écrire l'addition de ces deux réactions d'oxydoréduction et montrer que l'on retrouve l'équation de dismutation de l'eau oxygénée.

**Conclure en répondant à la question en gras ci-dessus.**

Données : couples oxydant/réducteur

**Activité 5. Comment suivre précisément l'évolution d'une transformation ?**

Dans le cas d'une réaction lente, le suivi à l'œil n'est ni toujours possible ni très précis. Si l'on veut suivre quantitativement l'évolution d'une transformation, il faut utiliser un capteur qui mesure une grandeur liée à la concentration ou à la quantité d'un réactif ou d'un produit.

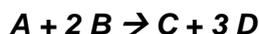
1. Compléter le tableau ci-dessous.

Transformation lente à étudier	Capteur le plus adapté	Suivi qualitatif possible à l'œil
Formation d'un acide		<input type="checkbox"/>
Formation d'une espèce colorée		<input type="checkbox"/>
Disparition d'une espèce colorée		<input type="checkbox"/>
Formation d'une espèce ionique incolore		<input type="checkbox"/>
Disparition d'une espèce ionique incolore		<input type="checkbox"/>
Formation d'un gaz dans une enceinte fermée		<input type="checkbox"/>

**Capteurs disponibles au laboratoire :**

- thermomètre
- voltmètre
- colorimètre
- conductimètre
- pH-mètre
- pressiomètre

Les courbes ci-dessous proposent une représentation modélisée de l'évolution des quantités des réactifs et des produits pour une transformation dont l'équation de réaction serait :

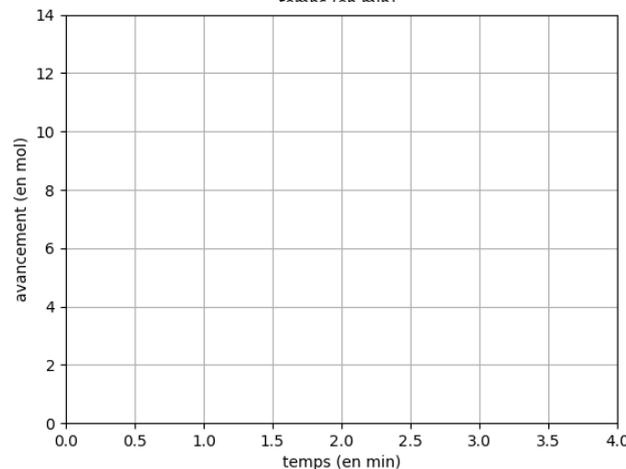
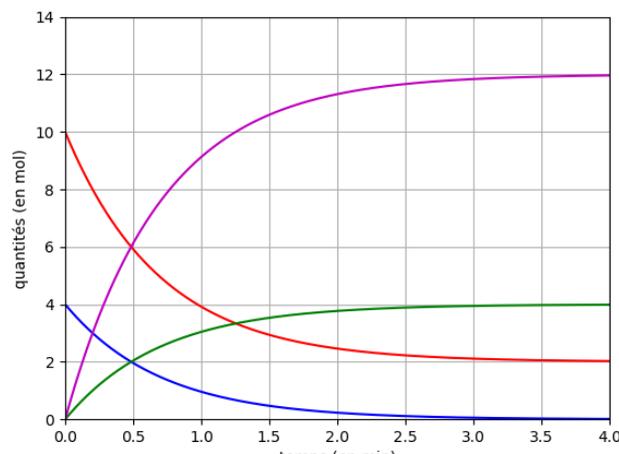


2. Attribuer une espèce chimique à chaque courbe.
3. Indiquer en justifiant le réactif limitant.
4. Indiquer en justifiant si la transformation semble terminée à la fin du suivi.
5. Proposer ci-dessous dans le repère vierge l'évolution approximative de l'avancement.
6. Avec une autre couleur, proposer une courbe représentant l'évolution de l'avancement si la transformation était réalisée à une température plus élevée.

Pour comparer différentes évolutions, on utilise souvent la grandeur temps de demi-réaction définie de la façon suivante :

Le temps de demi-réaction, noté  $t_{1/2}$ , est la date pour laquelle l'avancement de la transformation a atteint la moitié de sa valeur finale ; ainsi  $t_{1/2}$  est tel que  $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$ .

7. Estimer, dans le cas imaginaire ci-dessus, la valeur du temps de demi-réaction.
8. Comment évolue le temps de demi-réaction si la transformation se fait plus vite ? Illustrer graphiquement votre réponse.



**Activité 6. Pour étudier l'évolution temporelle, suivons l'absorbance...**

Dans cette activité, on réalise un suivi expérimental de la concentration d'un produit, seule espèce chimique colorée du mélange. On utilise donc la mesure de l'absorbance de la solution.

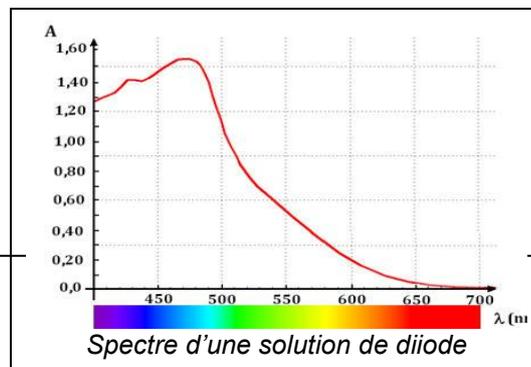
**A. Principe de l'étude expérimentale**

On étudie la cinétique de la **transformation lente** mais totale entre les ions iodure et les ions

peroxodisulfate, dont l'équation est :  $2 I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_2_{(aq)} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$

Pour étudier cette cinétique, on suit l'évolution de l'absorbance  $A$  du mélange.

1. Comment va évoluer l'absorbance du mélange ?
2. Rappeler la loi permettant de déterminer  $[I_2]$  à partir de la mesure de l'absorbance.
3. À l'aide du spectre d'absorption fourni ci-contre, justifier que la longueur d'onde 525 nm soit adaptée si l'on souhaite des valeurs d'absorbances pas trop grandes (qui sont alors très imprécises). Quel inconvénient auraient des valeurs de longueur d'onde plus grandes ?

**Protocole**

- Choisir la longueur d'onde et vérifier que la lumière émise est conforme à cette longueur d'onde (indiquer la couleur : .....
- Pour faire l'étalonnage du colorimètre à l'aide d'un "blanc", on met une cuve contenant de l'eau distillée et on choisit "étalonnage".
- Relier la sortie du colorimètre à l'entrée EA1 de la carte d'acquisition en veillant aux branchements. La tension mesurée en volt correspond à la valeur de l'absorbance.
- Ouvrir le logiciel "Mesures électriques" à partir du répertoire **Ordi/Applis/Physique**
- Réglages : calibre +5/- 5V – Durée totale : 600 s – 51 points (12 s entre 2 mesures) – Déclenchement de type *Manuel*
- Réalisation du mélange
  - Prélever à l'éprouvette graduée  $V_1 = 10,0$  mL d'une solution ( $K^+ + I^-$ ) de concentration en soluté apporté  $C_1 = 1,0$  mol.L<sup>-1</sup>
  - Verser cette solution dans un bécher
  - Préparer dans une autre éprouvette graduée  $V_2 = 10,0$  mL d'une solution ( $2 K^+ + S_2O_8^{2-}$ ) de concentration en soluté apporté  $C_2 = 0,020$  mol.L<sup>-1</sup>
- **Attention**, phase de mélange : une fois le mélange réalisé, il ne faudra pas trainer (**lire les 2 étapes ci-dessous pour anticiper**) :
  - Ajouter le contenu de l'éprouvette au bécher, agiter légèrement le bécher à la main. **Démarrer l'acquisition sur Mesures électriques au moment du mélange...**
  - Sans trainer, prélever une partie du contenu du bécher pour remplir une cuve et placer la cuve dans le colorimètre, **mettre à l'obscurité avec le capot**. Vérifier que l'absorbance augmente.

Pendant la mesure, traiter les questions ci-dessous.

**B. Étude théorique de l'état final**

4. Compléter numériquement le tableau d'avancement et indiquer le réactif limitant.

		$2 I^-_{(aq)}$	$+ S_2O_8^{2-}_{(aq)}$	$\rightarrow$	$I_2_{(aq)}$	$+ 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$
		quantités en mol				
EI	$x=0$		$n_0 =$			
État intermédiaire	$x$					
EF	$x=x_{max}$					

5. Exprimer la concentration  $[I_2]$  en fonction de l'avancement  $x$ , et calculer la valeur théorique (notée  $[I_2]_{max}$ ) de la concentration en diiode à la fin de la transformation (on note  $V$  le volume total de la solution).
6. Justifier que les 3 grandeurs  $x$ ,  $[I_2]$  et  $A$  aient toutes le même type d'évolution au cours du temps.
7. À l'aide de la valeur expérimentale de l'absorbance maximale et de la valeur théorique de  $[I_2]_{max}$ , calculer la constante de proportionnalité entre  $A$  et  $[I_2]$  :  $k = \dots$

☞ Une fois les mesures terminées, ouvrir le logiciel *Regressi* (**Ordi/Applis/Physique**)

☞ Faire afficher les valeurs dans *Regressi* en cliquant sur l'icône ci-contre.

☞ Imprimer la courbe représentant l'évolution de  $A$  au cours du temps.

8. La transformation vous paraît-elle terminée à la fin des mesures (1200 s) ?

9. À quel instant la transformation vous paraît-elle la plus rapide ? Est-ce cohérent avec ce que vous savez des facteurs cinétiques ?

10. Estimer le temps de demi-réaction.



**Activité 7. Et si on parlait vitesse...**

Dans cette activité on exploite les données expérimentales de l'activité 6 à l'aide du langage Python.

☞ Dans **Regressi**, enregistrer le fichier (*Enregistrer sous*) en choisissant le Type « Texte avec tabulation », donner un nom à ce fichier texte (par exemple activite7) et repérer ou choisir sa localisation.

☞ Dans la boîte de dialogue qui s'ouvre, cocher  **Valeurs seules**. Ce fichier texte contient 2 colonnes : une colonne avec les valeurs de temps et une avec les valeurs d'absorbance. C'est ce fichier qu'il faudra choisir lorsqu'on exécutera le script Python fourni.

☞ Copier, dans votre dossier personnel, les scripts Python «cinétique\_activite\_7.py» et «import\_donnees\_cinetique.py»

🔗 **Travail n°1** Donner les valeurs de **Vtot** (volume total) et **k** puis traduire en langage python, en utilisant les variables, l'expression de la concentration en diiode  $[I_2]$  (notée **C\_I2**) en fonction de A, absorbance. Vérifier que la formule saisie dans le script pour le calcul de la concentration en  $S_2O_8^{2-}$  est conforme à votre tableau d'avancement.

**Vitesse volumique d'apparition du diiode**

Pour quantifier l'évolution au cours du temps, on définit la vitesse volumique d'apparition du diiode comme la dérivée de la fonction  $[I_2](t)$  : en physique-chimie on note  $V_{app}(I_2)(t) = \frac{d[I_2](t)}{dt}$

Graphiquement, elle correspond au **coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t**.

Expérimentalement, comme en mécanique, on peut approcher la vitesse d'apparition au point **n** par :

$$V_{app}(I_2)(t_n) \approx \frac{[I_2](t_{n+1}) - [I_2](t_{n-1})}{t_{n+1} - t_{n-1}}$$

🔗 **Travail n°2** Dans la boucle, taper le code permettant de calculer une valeur approchée de la vitesse volumique d'apparition du diiode **Van** au point **n**. La ligne suivante permet d'ajouter **Van** au tableau contenant les vitesses.

**Vitesse volumique de disparition des ions peroxodisulfate**

La vitesse volumique de disparition des ions peroxodisulfate est l'opposé de la dérivée de  $[S_2O_8^{2-}](t)$ :

$$V_{disp}(S_2O_8^{2-})(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}](t)}{dt}$$

1. Donner l'unité des vitesses volumiques d'apparition et de disparition.
2. Justifier que les deux vitesses, d'apparition ou de disparition, sont toujours positives.
3. Exprimer  $[S_2O_8^{2-}]$  en fonction de  $[I_2]$  puis exprimer  $V_{disp}(S_2O_8^{2-})(t)$  en fonction de  $V_{app}(I_2)(t)$ .

🔗 **Travail n°3** Compléter le script python, dans la boucle, pour faire calculer la vitesse de disparition des ions peroxodisulfate **Vdn** au point **n**.

On cherche à savoir comment la vitesse évolue en fonction de la concentration en  $S_2O_8^{2-}$ .

4. D'après vos connaissances sur les facteurs cinétiques, choisir une affirmation parmi les trois suivantes :
  - La vitesse de disparition augmente si  $[S_2O_8^{2-}]$  diminue.
  - La vitesse de disparition diminue si  $[S_2O_8^{2-}]$  diminue.
  - La vitesse de disparition est indépendante de  $[S_2O_8^{2-}]$ .

**Loi de vitesse d'ordre 1**

On dit que la vitesse  $V_{disp}(t)$  suit une **loi d'ordre 1 par rapport au réactif « ion peroxodisulfate »** si elle est proportionnelle à la concentration  $[S_2O_8^{2-}]$ . C'est-à-dire :  $V_{disp}(S_2O_8^{2-}) = a \times [S_2O_8^{2-}]$  avec **a** une constante.

🔗 **Travail n°4** Compléter le code permettant de tracer l'évolution de la vitesse volumique de disparition en fonction de la concentration en peroxodisulfate restant, en indiquant l'abscisse et l'ordonnée.

☞ Exécuter le script, enregistrer l'image obtenue, la copier dans un traitement de texte et l'imprimer.

En s'appuyant sur les courbes obtenues, répondre aux questions suivantes (justifier en indiquant la courbe utilisée).

5. Comment évoluent les vitesses de disparition et d'apparition.
6. Pourquoi pouvait-on prévoir leur valeur finale ?
7. À quel moment la transformation est-elle la plus rapide ?
8. La vitesse de disparition des ions peroxodisulfate suit-elle ici une loi d'ordre 1 ? Corriger éventuellement votre réponse à la question 4.